

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-086156

(43)Date of publication of application : 15.05.1985

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

(21)Application number : 58-194819

(71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1983

(72)Inventor : MATSUNAGA NOBUHIRO  
IMURA BUNPEI

### (54) POLYESTER COMPOSITION

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a polyester composition having extremely high rate of crystallization and excellent moldability, and giving a molded article having high surface gloss, by compounding a polyester containing PET with fine powder of a wholly aromatic polyester composed mainly of terephthalic acid and resorcinol, as a crystal nucleation agent.  
**CONSTITUTION:** 100pts.(wt.) of a polyester composed (mainly) of polyethylene terephthalate (PET) is compounded with 0.001W5pts., preferably 0.1W5pts. of a crystal nucleation agent comprising fine powder of wholly aromatic polyester composed mainly of terephthalic acid and resorcinol. The particle diameter of the fine powder is preferably  $\leq 20\mu$ .

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted to registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-86156

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月15日

C 08 L 67/02

6911-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステル組成物

⑮ 特 願 昭58-194819

⑯ 出 願 昭58(1983)10月18日

⑰ 発 明 者 松 永 伸 洋 岡崎市舩越町字上川成1番地  
⑱ 発 明 者 井 村 文 平 安城市小川町鹿乗1の126  
⑲ 出 願 人 日本エステル株式会社 岡崎市日名北町4番地1  
⑳ 代 理 人 弁理士 児玉 雄三

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリエチレンテレフタレートまたはこれを主成分とするポリエステルに、結晶化核剤としてテレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエステル微粉末を配合することを特徴とするポリエステル組成物。

(2) 全芳香族ポリエステルの量が、ポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル100重量部に対して0.001～5重量部である特許請求の範囲第1項記載のポリエステル組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は成形性の優れたポリエステル組成物に関するものであり、さらに詳しくは、結晶化速度が極めて速く、成形加工性が著しく改善され、表面光沢が良好なポリエステル組成物を得ることを目的とするものである。

従来、ポリエステル、特にポリエチレンテレフ

タレート(以下PETと略記する)は高軟化点を有し、耐薬品性、耐光性、耐熱性をはじめ優れた化学的、物理的性質を有するほか、電気的、機械的性質も優れていることから、繊維またはフィルムとして広く使用されている。しかしながら、PETは射出成形品や押出し成形品としてあまり使用されていない。その理由としては、PETは結晶性ポリマーではあるが、同じ結晶性ポリマーであるナイロン、ポリアセタール等と比較して結晶化速度が遅く、特に100℃以下ではほとんど結晶化が進行しないため、通常の射出成形条件では十分な成形品を得ることができないという欠点を持っていたためである。このようにPETは通常、熱可塑性樹脂の成形の行われている60～100℃の温度の金型では部分的にしか結晶化が進行せず、製品が不均一となり、また寸法安定性も良くない。

これらの欠点を解消する目的で、PETの結晶化速度が160～180℃で最大となることを利用し、金型温度を高くし、かつ長い保持時間を採用する試みもなされているが、140℃以上の金型は一般

的ではなく、また射出成形の周期が長くなるので、成形コストが大となって実用性が乏しくなるといふ欠点を有する。

一方、結晶性ポリマーの結晶核生成を均一にし、かつ結晶化速度を速くするために結晶化促進剤、すなわち核剤を添加する方法が知られており、PETについても種々の核剤が提案されている。たとえば特公昭44-7542号には中性粘土類、周期律表第Ⅱ族より選ばれた金属の塩化物、硫酸塩、磷酸塩等が示されており、特公昭48-4097号、特公昭48-4098号には有機カルボン酸塩等が提案されている。また、特開昭54-139654号にはポリエステルに強化剤とともにオレフィンとアクリル酸またはメタアクリル酸の共重合体のナトリウム塩またはカリウム塩を添加することが提案されている。しかしながら、これら核剤を使用してもPETの結晶化速度は十分満足できるものではなく、射出成形の周期を短縮できるものではなかった。

本発明者らは、PETの結晶化速度を上昇せし

めるのに効果的な核剤について鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、PETまたはこれを主成分とするポリエステルに、結晶化核剤としてテレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエステル微粉末を配合することを特徴とするポリエステル組成物に関するものである。

本発明にいうPETを主成分とするポリエステルとは、テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはそのエステル誘導体とエチレングリコールを主とするグリコールまたはそのエステル形成性誘導体より製造されたPETを主成分とするポリエステルをいう。

テレフタル酸を主とするジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とは、テレフタル酸またはその低級アルキルエステル、フェニルエステルのごときエステル形成性誘導体であって、テレフタル酸成分以外の他のジカルボン酸成分がテレフタル酸成分に対して15モル%以下の量で使用されてもよい。他のジカルボン酸成分としてはイソ

フタル酸、フタル酸、メチルテレフタル酸等のごときフタル酸類、2,6-ナフタリンジカルボン酸、1,4-ナフタリンジカルボン酸のごときナフタリンジカルボン酸類、4,4'-ジフェニルジカルボン酸のごときジフェニルジカルボン酸類、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸のごときジフェノキシエタンジカルボン酸類などの芳香族ジカルボン酸またはその低級アルキルエステル、フェニルエステル、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族または脂環式ジカルボン酸またはその低級アルキルエステル、フェニルエステル等が挙げられる。

また、エチレングリコールを主とするグリコールまたはそのエステル形成性誘導体とは、エチレングリコールまたはエチレンオキサイドのごときエチレングリコールのエステル形成性誘導体であって、エチレングリコール成分以外の他のグリコール成分がエチレングリコール成分に対して15モル%以下使用されてもよい。他のグリコール成

分としては、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオールなどの脂肪族または脂環式グリコールまたはそのエステル形成性誘導体、ハイドロキノン、レゾルシン等のごときヒドロキシベンゼン類、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)スルホン等のごときビスフェノール類などの芳香族ジオール、またはそのエステル形成性誘導体等が挙げられる。さらにテレフタル酸成分およびエチレングリコール両成分の15モル%以下の量のオキシカルボン酸、たとえばヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等が共重合されていても良い。

さらに、PETを主成分とするポリエステルには従来から公知の添加剤、たとえば顔料、マイカ、タルク、ガラス繊維等の充填剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤などを含むものであっても良い。

テレフタル酸とレゾルシンを構成単位とする全

芳香族ポリエステルは例えば次のような方法で製造される。すなわち、テレフタル酸とこれに対して等モルのレゾルシンジアセートとを $N_2$ 雰囲気下、常圧で250~280℃、4~20時間反応させる。更に減圧にして280~300℃、5~20時間処理することにより得られる。この反応生成物は320~330℃の融点を有し、PETとは相溶性を有しない。この反応生成物を粉碎し、径20 $\mu$ 以下程度の微粉末状にしてPETに配合するのが好ましい。

本発明を実施するに際し、PETにテレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエステルを配合する時期としては、PET重合中もしくは重合後が好ましい。添加する全芳香族ポリエステルの量はPETを主成分とするポリエステル100重量部に対し0.001~5重量部であり、より好ましくは0.1~5重量部である。0.001重量部より少ない量では結晶化促進効果は認められず、5重量部より多い量ではPET自体の物理的性質や成形品の表面形状が劣化するので好ましくない。

次に実施例をあげて本発明の方法を記述するが、

15時間ケミスタラーで攪拌しながら反応させ、更に減圧にて280℃、10時間反応させ果粒状~粉末状の反応生成物を得た。これを粉碎機で粉碎し径20 $\mu$ 以下の微粉末とした。

#### (PET組成物の製造)

ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびそのオリゴマーの存在するエステル化反応装置にテレフタル酸とエチレングリコールのストリ- (エチレングリコール/テレフタル酸、モル比1.5)を連続的に供給し、250℃、常圧下で滞留時間を6時間にてエステル化反応を行い、反応率96%のエステル化生成物を連続的に得た。このエステル化生成物にその酸成分1モルに対し三酸化アンチモン $2 \times 10^{-4}$ モル、酢酸コバルト $0.5 \times 10^{-4}$ モル、トリメチルホスフェート $5 \times 10^{-4}$ モルを加え、ガラス重合管中で温度275℃、減圧下で重縮合反応を行い、PETの極限粘度が0.4以上になった時点で常圧に戻し、前記方法で得たテレフタル酸とレゾルシンを構成単位とする全芳香族ポリエステル微粉末をPET100部に対し0.5部添加し、

本発明はこれらによって限定されるものではない。

なお、実施例中「部」とあるのは「重量部」を意味する。ポリマーの極限粘度 $[\eta]$ はフェノール-四塩化エタン等重量混合物を溶媒として温度20℃で測定した値である。

また、融点 $T_m$ 、加熱結晶化温度 $T_c(H)$ 、冷却結晶化温度 $T_c(C)$ 測定は、パーキンエルマー社製DSC-1B型で行った。すなわち、水中で急冷した非晶質のポリエステル組成物を20℃/minで昇温して $T_c(H)$ および $T_m$ を求め、さらに280℃まで昇温し5分間溶融保持した後、20℃/minで降温して $T_c(C)$ を求めた。 $T_c(H)$ が低いほど、また $T_c(C)$ が高いほど結晶化速度の速いポリエステル組成物といえる。

#### 実施例1

(テレフタル酸とレゾルシンとの全芳香族ポリエステルの合成)

テレフタル酸5モルとレゾルシノールジアセート5モルに触媒としてジメチルスズマレート $5 \times 10^{-4}$ モル添加し、 $N_2$ 雰囲気下、常圧で280℃、

常圧下で20分攪拌した後、再度減圧し最終的に0.1mmHgで極限粘度0.65のポリエステル組成物を得た。得られたポリエステル組成物の融点 $T_m$ は256℃、加熱結晶化温度 $T_c(H)$ は128℃、冷却結晶化温度 $T_c(C)$ は208℃であった。

#### 実施例2~5、比較例1~2および参考例

実施例1で前記方法で得たテレフタル酸とレゾルシンを構成単位とする全芳香族ポリエステルの添加量を変えたこと、あるいは全芳香族ポリエステルの代わりにステアリン酸ナトリウムを用いたこと以外は実施例1と同じ条件で実施した結果を第1表に示す。

参考例は結晶化核剤として知られているステアリン酸ナトリウムを添加した例である。

これによると、本発明の組成物の $T_c(H)$ は130℃以下であり、また $T_c(C)$ は205℃以上であり、極めて結晶化速度が大きいことがわかる。

第 1 表

	添 加 剤	添 加 量 (部)	[ $\eta$ ]	Tm	Tc (B)	Tc (C)
実施例 2	全芳香族ポリエステル	0.001	0.68	254	130	203
3	"	0.1	0.70	255	129	204
4	"	1	0.71	254	127	206
5	"	5	0.69	256	128	208
比較例 1	"	0.0005	0.67	256	137	194
2	"	7	0.68	256	128	207
参 考 例	ステアリン酸ナトリウム	1	0.67	253	134	202

次にテレフタル酸とレゾルシンを構成単位とする全芳香族ポリエステル 1 部添加したポリエステル組成物（第 1 表実施例 4）を 1.5 オンスの射出成形機にて ASTM-D638 に規定されている引張試験機用 1 号ダンベル金型を用いて射出成形した。射出成形条件は射出温度 285℃、射出圧力 450Kg/cm<sup>2</sup>、可塑化時間 2 秒、射出時間 10 秒、冷却時間 20 秒で金型温度は 110℃とした。

得られた成形ダンベルの金型からの離型性は良好で、ダンベル表面は光沢のある平滑な白色であ

った。

比較のため同じ条件で射出成形した結晶化核剤を含まない〔7〕0.68 のポリエチレンテレフタレートは、金型のノックアウトピンからの離型がうまくいかず、手で無理に取りはずしたダンベルの表面は型崩れしてひげの発生したきたないものであった。

また、全芳香族ポリエステルを 7 部添加したポリエステル組成物（第 1 表比較例 2）を同条件で射出成形したところ、ダンベル表面にザラツキがあり光沢に乏しかった。

特許出願人 日本エステル株式会社  
代 理 人 児 玉 満 三